

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-090165

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

B01D 53/50

B01D 53/77

B01D 15/00

C02F 1/54

(21)Application number : 09-254481

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 19.09.1997

(72)Inventor : OCHI EIJI

IWASAKI SHINICHIRO

BABA HIROSHI

ITO TETSUYA

KAMIYOSHI HIDEKI

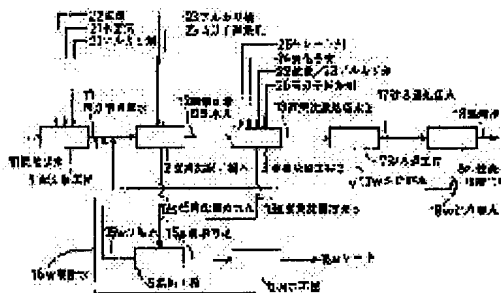
NISHIDA MORIMASA

## (54) TREATMENT OF WASTE WATER FROM FLUE GAS DESULFURIZATION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of effectively and sufficiently treating dithionous acid, N-S compounds, heavy metals, and organic COD components present in waste water of a wet flue gas desulfurizer absorbing and removing sulfur oxide in waste gas at heavy oil combustion.

**SOLUTION:** This method of treating waste water from flue gas desulfurization includes a process 1 wherein mineral acid is added to waste water and the mixture is heated under acid condition to decompose dithionous acid and nitrogen-sulfur compounds, a process 2 wherein the waste water is regulated to pH 10-11 to make magnesium in the waste water its oxide and deposit it as flocs thereof and the flocs that catch heavy metals are separated as precipitates, a process 3 wherein a chelating agent and iron compounds are added to the waste water to regulate pH to 6-8, thereby causing formation of heavy metal chelate compounds and deposition of ferric hydroxide flocs to separate a precipitate consisting of the flocs and the chelate compounds, a process 7 wherein the waste water is treated with sand filtration to remove suspended matter, and a process 8 wherein the waste water is brought into contact with active carbon to adsorb and remove organic COD components.



D<sub>3</sub>

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

B01D 21/00

B01D 15/00 B01D 53/34

C02F 1/52

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98119245.9

[43]公开日 1999年4月7日

[11]公开号 CN 1212898A

[22]申请日 98.9.14 [21]申请号 98119245.9

[30]优先权

[32]97.9.19 [33]JP [31]254481/97

[71]申请人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 越智英次 岩崎真一郎 马场博  
伊藤哲也 神吉秀起 西田守贤

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

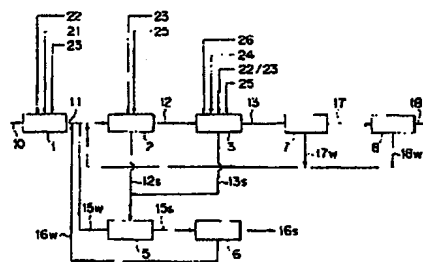
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 烟道气脱硫废水的处理方法

[57]摘要

本发明提供一种从湿法烟道气脱硫系统中排出的废水中有效去除连二硫酸、N-S 化合物、重金属和有机 COD 组分的方法,该湿法烟道气脱硫系统用于吸附和除去重油燃烧产生的废气中的硫的化合物。本发明的方法具体步骤如说明书所示。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1、一种处理从用于吸收和除去重油燃烧产生的废气中的硫的氧化物的湿法烟道气脱硫系统中排出的烟道气脱硫废水的方法，包括：

(a) 一个酸分解步骤，即向所说的废水中加入无机酸，在酸性条件下加热废水使其中的连二硫酸和氮-硫化合物分解；

(b) 一个絮凝沉降步骤 A，即调整已经在所说的酸分解步骤中处理过的废水的 pH 值到 10 - 11，使得废水中存在的镁转变为氢氧化镁并使其以絮凝物的形式沉淀，分离由絮凝物和捕获的重金属形成的沉淀物；

(c) 一个絮凝沉降步骤 B，即向已经所说的絮凝沉降步骤 A 处理过的废水中加入螯合剂和一种铁的化合物，调整废水的 pH 值到 6 - 8，以便形成重金属螯合物和氢氧化铁沉淀絮凝物，分离由氢氧化铁絮凝物和捕获的重金属螯合物形成的沉淀物。

2、一种根据权利要求 1 的处理烟道气脱硫废水的方法，这种方法还包括：

(d) 一个砂滤步骤，即使已经所说的絮凝沉降步骤 B 处理过的废水经过砂滤处理，从而从废水中除去悬浮物质；

(e) 一个活性炭吸附步骤，即使已经所说的砂滤步骤处理过的废水与活性炭接触，以通过活性炭吸附从中除去有机 COD 组分。

3、一种处理从用于吸附和除去重油燃烧产生的废气中的硫的氧化物的湿法烟道气脱硫系统中排出的烟道气脱硫废水的方法，包括：

(a) 一个酸分解步骤，即向所说的废水中加入无机酸，在酸性条件下加热废水使其中的连二硫酸和氮-硫化合物分解；

P<sub>3</sub>'

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-90165

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/50

B 0 1 D 53/34

1 2 5 R

53/77

15/00

N

15/00

C 0 2 F 1/54

Z

C 0 2 F 1/54

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-254481

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月19日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 越智 英次

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72) 発明者 岩崎 真一郎

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72) 発明者 馬場 博

兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目1番16号

株式会社三菱ハイテック内

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外2名)

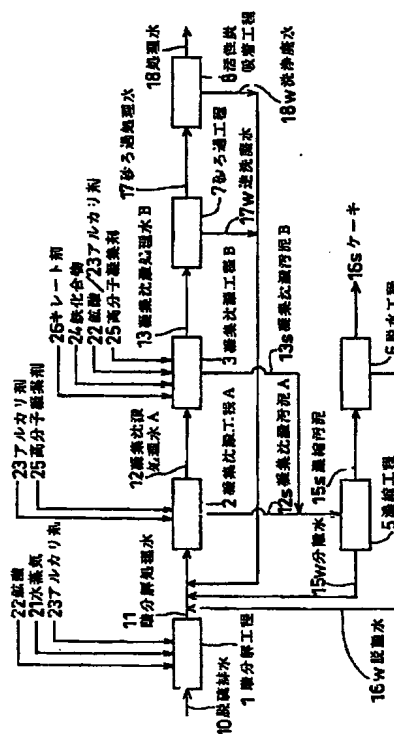
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排煙脱硫排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 重油燃焼排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去する湿式排煙脱硫装置の排水中に存在する二チオン酸、N-S化合物、重金属、有機性COD成分を、効率的かつ十分に処理する方法を提供する。

【解決手段】 排水に鉍酸を添加して酸性下で昇温し、二チオン酸および窒素-硫黄化合物を分解する工程と、排水をpH10~11に調整して、排水中のマグネシウムを水酸化物としてフロックを析出させ、重金属成分を捕捉したフロックを沈澱として分離する工程と、排水にキレート剤と鉄化合物を添加し、pHを6~8に調整することにより、重金属キレート化合物の生成と水酸化第二鉄のフロックの析出を生じさせ、これらフロックとキレート化合物からなる沈澱物を分離する工程と、排水を砂ろ過処理して懸濁物を除去する工程と、排水を活性炭と接触させて有機性のCOD成分を吸着除去する工程とを含む脱硫排水の処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重油燃焼排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去する湿式排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水の処理方法において、

(a) 該排水に鉍酸を添加して酸性下で昇温し、該排水中の二チオン酸および窒素-硫黄化合物を分解する酸分解工程と、

(b) 該酸分解工程で処理された排水をpH10～11に調整して、排水中のマグネシウムを水酸化物としてフロックを析出させ、該フロックが重金属成分を捕捉して生成した沈澱物を分離する凝集沈澱工程Aと、

(c) 該凝集沈澱工程Aで処理された排水に、キレート剤および鉄化合物を添加すると共にpH6～8に調整して、重金属キレート化合物を生成させると共に水酸化第二鉄のフロックを析出させ、該水酸化第二鉄のフロックが該重金属キレート化合物を捕捉して生成した沈澱物を分離する凝集沈澱工程Bとを含むことを特徴とする排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項2】 (d) 上記凝集沈澱工程Bで処理された排水を、砂ろ過処理して懸濁物を除去する砂ろ過工程と、

(e) 該砂ろ過工程で処理された排水を、活性炭と接触させて有機性のCOD成分を吸着除去する活性炭吸着工程とを更に含む請求項1に記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項3】 重油燃焼排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去する湿式排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水の処理方法において、

(a) 該排水に鉍酸を添加して酸性下で昇温し、該排水中の二チオン酸および窒素-硫黄化合物を分解する酸分解工程と、

(b) 該酸分解工程で処理された排水に、キレート剤を添加すると共にpH8～10に調整して、重金属キレート化合物を生成させた後、鉄化合物を添加すると共にpH8～10に維持して、水酸化第二鉄のフロックを析出させ、該水酸化第二鉄のフロックが該重金属キレート化合物を捕捉して生成した沈澱物を分離する凝集沈澱工程Cとを含むことを特徴とする排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項4】 (c) 上記凝集沈澱工程Cで処理された排水を、砂ろ過処理して懸濁物を除去する砂ろ過工程と、

(d) 該砂ろ過工程で処理された排水を、活性炭と接触させて有機性のCOD成分を吸着除去する活性炭吸着工程とを更に含む請求項3に記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項5】 上記酸分解工程が、排煙脱硫排水に塩酸をその濃度が0.2～2.0重量%となるように添加して、95～130℃に昇温するものである請求項1～4

$\text{NaClO}/\text{N-S化合物} = 3.0 \sim 5.0$  (モル比)

の割合で添加し、温度40℃以上、滞留時間2時間以上

のいずれかに記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項6】 上記キレート剤が、キレート形成基としてジチオカルバミン酸基またはチオール基を有するものである請求項1～5のいずれかに記載の排煙脱硫排水の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

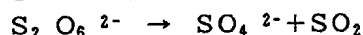
## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重油等の燃焼排ガスを冷却および除塵すると共に、石灰-石膏法にて硫黄酸化物を吸収処理する湿式排煙脱硫装置、特にスート混合型脱硫装置から排出される排煙脱硫排水の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】重油等を燃料とする燃焼排ガスは、石灰-石膏法による脱硫装置で処理され、二チオン酸、窒素-硫黄化合物（以下、「N-S化合物」ともいう。）等のCOD成分（化学的酸素要求量の原因となる成分）および重金属成分を含む排水が排出される。排水中のCOD成分の処理法としては、凝集沈澱法、微生物分解法、吸着法等が一般的に用いられている。しかし、排水中の無機性のCOD成分である二チオン酸、N-S化合物等は、処理が極めて難しく、これらの処理法だけでは十分に除去することができない。

【0003】これら無機性のCOD成分のうち、二チオン酸を分解する方法として、酸分解法が知られている。酸分解法は、排水に鉍酸を添加して所定の温度に維持することによって、次のような反応を生じさせ、二チオン酸を硫酸イオンと亜硫酸ガスに分解するものである。この方法によれば、二チオン酸を比較的容易に除去することができる。



酸分解法は、例えば、特開昭63-252526号公報や特開昭64-47493号公報に記載されている。

【0004】また、N-S化合物を分解する方法としては、亜硝酸ソーダ分解法や次亜塩素酸ソーダ分解法が知られている。N-S化合物については、酸分解処理を適用した報告または事例はない。亜硝酸ソーダ分解法は、排水中に亜硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_2$ )を

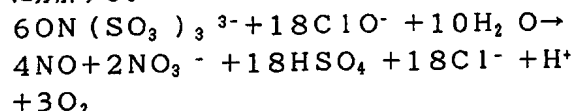
$\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{N-S化合物} = 1 \sim 2$  (モル比)

の割合で添加し、pH2以下、温度45℃以上の条件で分解するものである。しかし、亜硝酸ナトリウムは高価である。また、スート混合型排煙脱硫装置から排出される脱硫排水は、通常、弱酸性であるため、pH2以下とするために多量の酸を必要とし、しかも、反応終了後に、中性ないし弱アルカリ性に戻すために多量のアルカリ剤を必要とする。

【0005】次に、次亜塩素酸ソーダ分解法は、次亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}$ )を

$\text{NaClO}/\text{N-S化合物} = 3.0 \sim 5.0$  (モル比)で反応させるものである。例えば、N-S化合物のう

ち、ヒドロキシアミントリスルフォネートは、次のように分解する。



例えば、アンモニウムイオンが6000mg/L程度含まれていると、次亜塩素酸ナトリウムが多量に消費されるため、薬品の費用が高額になり、また、処理効率が大きく低下する。次亜塩素酸ソーダ分解法は、例えば、特開平4-59026号公報に記載されている。従来の処理法では、脱硫排水のように二チオン酸とN-S化合物とが共存する場合、これらの成分を別々に処理しなければならず、工程が複雑化し、設備費用が高額になるなどの問題があった。

【0006】また、排水中の重金属成分の処理方法としては、排水に消石灰や硫酸バン土等を添加して沈澱物を分離する凝集沈澱法が、一般的である。しかし、この処理法を用いた場合、重金属を概ね除去することができるものの、重金属がある程度残留することは避けられない。したがって、厳しい排出基準値を満足させるためには、何らかの後続手段が必要となる。

【0007】さらに、通常の凝集沈澱と共に、キレート剤（高分子重金属捕集剤）を添加し、重金属を捕集したマイクロフロックを生成させて、凝集沈澱汚泥と共に分離する方法も用いられている。しかし、所要の処理性能を得るためには、多量に添加しなければならず、しかも、キレート剤が高価であることから、薬品の費用がかなり高額になるという難点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、重油燃焼排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去する湿式排煙脱硫装置の排水から、無機性のCOD成分である二チオン酸およびN-S化合物と、マンガ、カドミウム等の重金属と、有機性のCOD成分とを、これら各成分の従来の処理方法の欠点を有さずに、効率的かつ十分に除去処理する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の排煙脱硫排水の処理方法は、重油燃焼排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去する湿式排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水の処理方法において、(a)該排水に鉍酸を添加して酸性下で昇温し、該排水中の二チオン酸および窒素-硫黄化合物を分解する酸分解工程と、(b)該酸分解工程で処理された排水をpH10～11に調整して、排水中のマグネシウムを水酸化物としてフロックを析出させ、該フロックが重金属成分を捕捉して生成した沈澱物を分離する凝集沈澱工程Aと、(c)該凝集沈澱工程Aで処理された排水に、キレート剤および鉄化合物を添加すると共にpH6～8に調整して、重金属キレート化合物を

生成させると共に水酸化第二鉄のフロックを析出させ、該水酸化第二鉄のフロックが該重金属キレート化合物を捕捉して生成した沈澱物を分離する凝集沈澱工程Bとを含むことを特徴とする（請求項1）。該方法は、さらに、(d)該凝集沈澱工程Bで処理された排水を、砂ろ過処理して懸濁物を除去する砂ろ過工程と、(e)該砂ろ過工程で処理された排水を、活性炭と接触させて有機性のCOD成分を吸着除去する活性炭吸着工程とを含むことができる（請求項2）。

【0010】本発明の第二の排煙脱硫排水の処理方法は、重油燃焼排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去する湿式排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水の処理方法において、(a)該排水に鉍酸を添加して酸性下で昇温し、該排水中の二チオン酸および窒素-硫黄化合物を分解する酸分解工程と、(b)該酸分解工程で処理された排水に、キレート剤を添加すると共にpH8～10に調整して、重金属キレート化合物を生成させた後、鉄化合物を添加すると共にpH8～10に維持して、水酸化第二鉄のフロックを析出させ、該水酸化第二鉄のフロックが該重金属キレート化合物を捕捉して生成した沈澱物を分離する凝集沈澱工程Cとを含むことを特徴とする（請求項3）。該方法は、さらに、(c)該凝集沈澱工程Cで処理された排水を、砂ろ過処理して懸濁物を除去する砂ろ過工程と、(d)該砂ろ過工程で処理された排水を、活性炭と接触させて有機性のCOD成分を吸着除去する活性炭吸着工程とを含むことができる（請求項4）。

【0011】上記本発明の第一または第二の排煙脱硫排水の処理方法において、酸分解工程として、排煙脱硫排水に塩酸をその濃度が0.2～2.0重量%となるように添加して、95～130℃に昇温させる工程を採用することができる（請求項5）。上記本発明の第一または第二の排煙脱硫排水の処理方法において、キレート剤として、キレート形成基がジチオカルバミン酸基またはチオール基であるものを用いることができる（請求項6）。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の排煙脱硫排水の処理方法の各工程を、順に説明する。なお、本発明の第一の処理方法と第二の処理方法とで共通する工程については、まとめて説明する。

【0013】(1) 酸分解工程

酸分解工程は、排水に鉍酸を添加して酸性下で昇温し、該排水中の二チオン酸および窒素-硫黄化合物を分解する工程である。本発明の方法の処理対象である脱硫排水中には、脱硫装置でSO<sub>2</sub>を酸化する際に生成する二チオン酸(S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>)、および、SO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>とが反応して生成する主として次の組成からなるN-S化合物が含まれている。

(a) ヒドロキシアミンモノスルフォネート： HONHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(b) ヒドロキシアミンジスルフォネート:  $\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2$

(c) ヒドロキシアミントリスルフォネート:  $\text{ON}(\text{SO}_3^-)_3$

【0014】 鉍酸(無機酸)としては、例えば、塩酸、硫酸等を挙げることができる。濃度は、例えば、塩酸の場合、排水中に0.2~2.0重量%程度である。鉍酸の添加により、pH2以下の酸性になるとみられる。塩酸と硫酸とを各々、同濃度添加して比較した場合、酸分解処理された排水のCOD値に有意差はないが、污泥発

(a) ニチオン酸( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ )

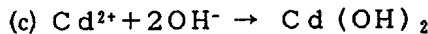
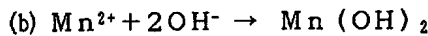
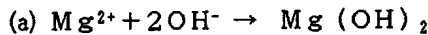
(b) N-S化合物

反応終了後の酸分解処理された排水は、次工程(第一の処理方法中の凝集沈澱工程A、または第二の処理方法中の凝集沈澱工程C)において処理される。

#### 【0016】(2) 凝集沈澱工程A

凝集沈澱工程Aは、酸分解工程で処理された排水をpH10~11に調整して、排水中のマグネシウムを水酸化物としてフロクを析出させ、該フロクが重金属成分を捕捉して生成した沈澱物を分離する工程である。pHを調整するには、水酸化ナトリウム等のアルカリ剤を用いる。

【0017】 pHを10~11に調整することによって、排水中にもともと含まれるマグネシウムイオンおよび重金属(マンガン、カドミウム等)が、次のように反応して水酸化マグネシウムおよび重金属の水酸化物となる。この水酸化マグネシウムのフロクに、重金属の水酸化物が吸着し包含されて、沈澱物が生成する。



これらのフロクを含む懸濁液中の固形物を、沈澱槽において分離し、上澄水は、次工程(第一の処理方法中の凝集沈澱工程B)において処理される。

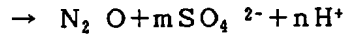
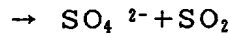
#### 【0018】(3) 凝集沈澱工程B

凝集沈澱工程Bは、凝集沈澱工程Aで処理された排水に、キレート剤および鉄化合物を添加すると共にpH6~8に調整して、重金属キレート化合物を生成させると共に水酸化第二鉄のフロクを析出させ、該水酸化第二鉄のフロクが該重金属キレート化合物を捕捉して生成した沈澱物を分離する工程である。キレート剤としては、ジチオカルバミン酸基( $-\text{NH}-\text{CS}_2\text{Na}$ )、チオール基( $-\text{SNa}$ )等のキレート形成基を有する液体の高分子重金属捕集剤を用いることができる。キレート剤を、通常、10~1,000mg/L添加することによって、重金属を捕集したマイクロフロクが生成する。

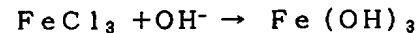
【0019】 鉄化合物としては、凝集剤である塩化第二鉄、硫酸第二鉄等を使用することができる。例えば、塩化第二鉄の場合、中性付近で次のように反応して水酸化第二鉄となる。水酸化第二鉄は、フロクとなり、このフロクに上記重金属を捕集したマイクロフロクが吸

生量の減少、スケール生成の抑制等の点で、塩酸の方が好ましい。

【0015】 昇温は、水蒸気によって、95~130℃に達するまで行なう。昇温させた後、その温度を2~4時間程度維持させることによって、ニチオン酸およびN-S化合物が次のように分解する。



着し包含されて、沈澱物が生成する。



鉄化合物の添加量は、Feとして100~500mg/L程度である。

【0020】 その際、適宜、ポリアクリルアミド等、アニオン系高分子凝集剤を添加することによって、更に粗大なフロクを形成させて、分離性を向上させることができる。これらのフロクを含む懸濁液中の固形物は、沈澱槽において分離され、上澄水は、次の工程(第一の処理方法中の砂ろ過工程)において処理される。キレート剤と鉄化合物を併用することによって、重金属イオンが高度に除去されると共に、キレート剤の使用量を大幅に減少させることができる。

#### 【0021】(4) 凝集沈澱工程C

凝集沈澱工程Cは、酸分解工程で処理された排水に、キレート剤を添加すると共にpH8~10に調整して、重金属キレート化合物を生成させた後、鉄化合物を添加すると共にpH8~10に維持して、水酸化第二鉄のフロクを析出させ、該水酸化第二鉄のフロクが該重金属キレート化合物を捕捉して生成した沈澱物を分離する工程である。キレート剤としては、上記凝集沈澱工程Bで用いるキレート剤と同様のものを用いることができる。キレート剤の添加量は、通常、10~1,000mg/Lである。

【0022】 pHの調整は、水酸化ナトリウム等のアルカリ剤、または必要に応じて塩酸等の鉍酸を用いて行う。pH8~10に調整することにより、カドミウムを主として捕集したマイクロフロクが生成する。鉄化合物としては、上記凝集沈澱工程Bで用いる鉄化合物と同様なものを用いることができる。鉄化合物の添加量は、Feとして100~500mg/L程度である。排水をpH8~10に維持するには、水酸化ナトリウム等のアルカリ剤を添加する。

【0023】 排水をpH8~10に維持することによって、上記凝集沈澱工程Bにおけるのと同様な反応が生じて、水酸化第二鉄のフロクが析出する。このフロクに上記マイクロフロクのほか未だ捕捉されていないマンガン等が吸着し包含されて、沈澱物が生成する。その際、適宜、前述の凝集沈澱工程Bと同様の高分子凝集剤を添加することによって、さらに粗大なフロクを形成

し、分離性を向上させることができる。これらのフロックを含む懸濁液中の固形物は、沈澱槽において分離される。上澄水は、次工程（第二の処理方法中の砂ろ過工程）で処理される。

#### 【0024】(5) 濃縮工程

濃縮工程では、第一の処理方法中の凝集沈澱工程Aおよび凝集沈澱工程B、または第二の処理方法中の凝集沈澱工程Cにおいて、固形物として分離し排出された汚泥を、シックナーによって濃縮する。これらの汚泥濃度は、通常、1～2重量%程度であるが、濃縮後は5重量%程度となる。その分離水は、前段の工程（第一の処理方法中の凝集沈澱工程A、または第二の処理方法中の凝集沈澱工程C）に返送して、酸分解処理された排水と共に再度処理される。汚泥は、脱水工程に送られる。

#### 【0025】(6) 脱水工程

脱水工程では、濃縮された汚泥を脱水機によって更に脱水し、ケーキとして排出する。ここで、脱水機としては、フィルタプレス、ベルトプレス、スクリュードカンタ等を使用することができる。例えば、フィルタプレスを使用した場合、汚泥の含水率を70重量%以下とすることができる。

#### 【0026】(7) 砂ろ過工程

砂ろ過工程では、第一の処理方法中の凝集沈澱工程B、または第二の処理方法中の凝集沈澱工程Cから排出される上澄水中の残留する浮遊物を、砂ろ過処理によって分離除去する。砂ろ過の際の浮遊層の構成は、例えば、支持砂利300mm、砂600mm、アンスラサイト600mmとする。ろ過の流速(LV)は、下向流で通常、7～15m/hである。

#### 【0027】(8) 活性炭吸着工程

砂ろ過工程から排出される砂ろ過処理水を、活性炭吸着工程に導入し、充填塔内の活性炭層内を通過させる。この工程では、主に、工業用水に起因する有機性のCOD成分を吸着除去する。活性炭吸着処理された排水は、最終の処理水として、放流または再利用される。

#### 【0028】

##### 【実施例】

##### 実施例1（第一の処理方法）

実施例1を図1に示す。図1において、排煙脱硫排水処理方法は、酸分解工程1、凝集沈澱工程A 2、凝集沈澱工程B 3、砂ろ過工程7、および活性炭吸着工程8から構成される。これらの工程に沿って、脱硫排水10を順次処理した。なお、これらの工程と共に、濃縮工程5および脱水工程6を付帯的に設け、凝集沈澱工程A 2および凝集沈澱工程B 3で発生した汚泥を処理した。以下、詳述する。

【0029】まず、重油燃焼排ガスを処理する脱硫装置から排出された脱硫排水10を酸分解工程1に導入した。酸分解工程1は、図2に示すように、鉬酸混合槽1a、水蒸気混合槽1b、分解槽1c、および中和槽1d

からなる。鉬酸混合槽1aでは、脱硫排水10に鉬酸（塩酸）22を添加した。塩酸は、その濃度が0.2重量%となるように添加して混合した。混合後のpHは、2以下とみられる。次いで、水蒸気混合槽1bにおいて、水蒸気21によって95℃となるように排水を昇温させた後、保温機能を具備した分解槽1cに排水を流入させて、2時間反応させた。なお、上記塩酸濃度、反応温度、および反応時間は、一連の実験結果を通じ、COD成分の分解に有効性が現れ始めることが判明した値である。二チオン酸およびN-S化合物を分解した後の排水は、中和槽1dに流入させ、中和槽1dにおいて、アルカリ剤23によって予めpHを中性付近（pH7程度）に調整した。アルカリ剤23としては、固形物を生成するおそれのない水酸化ナトリウムを用いた。予備的に中和することによって、次工程に到る装置の材料を保護することができると共に、次工程におけるpH調整が小幅で済み、調整し易くなる。酸分解処理された排水11は、凝集沈澱工程A 2において処理した。

【0030】凝集沈澱工程A 2は、図3に示すように、pH調整槽2a、凝集槽2b、および沈澱槽2cからなる。pH調整槽2aでは、酸分解処理された排水11に、アルカリ剤23として水酸化ナトリウムを注入して、pH10.3に調整し、次いで凝集槽2bにおいて高分子凝集剤25を添加することによって、水酸化マグネシウムおよび重金属の水酸化物を含む粗大なフロックを生成させた。なお、高分子凝集剤25としては、ポリアクリルアミド系等のアニオン系凝集剤を使用することができる。これらフロックを含む懸濁液は、沈澱槽2cにおいて固液分離し、上澄水は、凝集沈澱処理水A 12として、次の凝集沈澱工程B 3で処理し、凝集沈澱汚泥A 12sは、濃縮工程5に送って処理した。

【0031】凝集沈澱工程B 3は、図4に示すように、凝集槽3a、反応槽3b、および沈澱槽3cからなる。凝集槽3aでは、凝集沈澱処理水A 12にキレート剤26を60mg/L、および鉄化合物24として塩化第二鉄を100mg/L添加した後、鉬酸22およびアルカリ剤23として、塩酸および水酸化ナトリウムを用いてpH7.4に調整した。次いで、反応槽3bにおいて、高分子凝集剤25を添加することによって、重金属成分を包含した粗大な水酸化第二鉄のフロックを生成させた。なお、キレート剤26としては、エボフロックL-1（ミヨシ油脂社製）を使用した。なお、鉄化合物24として、塩化第二鉄の代わりに硫酸第二鉄等を用いてもよい。これらのフロックを含む懸濁液を沈澱槽3cにおいて固液分離し、上澄水は、凝集沈澱処理水B 13として、次の砂ろ過工程7で処理し、凝集沈澱汚泥B 13sは、濃縮工程5に送って処理した。

【0032】凝集沈澱汚泥A 12sおよび凝集沈澱汚泥B 13sは、濃縮工程5に導き、シックナーでまとめて沈降分離させた。その結果、これらの汚泥の濃度



は、1～2重量%程度から5重量%程度にまで濃縮された。濃縮後の分離水15wは、凝集沈澱工程A 2に返送し、濃縮された汚泥15sは、さらに脱水工程6で脱水し、ケーキ16sとして系外に排出した。脱水機としてフィルタプレスを用いて脱水したところ、含水率70重量%以下のケーキが得られた。脱離水16wは、凝集沈澱工程A 2に返送した。

【0033】砂ろ過工程7では、凝集沈澱工程B 3から排出される上澄水、すなわち凝集沈澱処理水B 13を、砂をろ層とする単層式の砂ろ過層を通過させて、残留する浮遊物を分離除去した。なお、砂ろ過の方式は、これに限定されるものではなく、一般に使用されている圧力式急速ろ過方式のものでもよい。その際、粒子径など浮遊物の状態を考慮して、ろ層（単層または複層等）を決める。また、ろ材は、砂、砂利、アンストライト等から適宜選択して使用することができる。ろ層を通過後の砂ろ過処理水17は、次の活性炭吸着工程8に送って処理した。

【0034】なお、ろ過を継続して前記浮遊物によってろ層が目詰まりした場合には、槽内に水を送って逆洗し、これら堆積した浮遊物よりなる固形物を取り除き、このとき排出された逆洗水17wは、凝集沈澱工程A 2に返送して処理した。活性炭吸着工程8では、砂ろ過処理水17を充填塔（図示省略）内の粒状活性炭層を通過させ、主に工業用水に起因する有機性のCOD成分を吸着除去した。なお、活性炭は、粒状と粉状の何れでも使用することができる。

【0035】なお、吸着処理を続けて活性炭層が夾雑物によって目詰まりした場合には、槽内に水を送って逆洗してこれらの夾雑物を取り除き、このとき排出される逆洗排水18wは、凝集沈澱工程A 2に返送した。こうして、活性炭吸着工程8より排出された活性炭吸着処理された排水を、pH7.0に調整して最終の処理水18が得られた。

【0036】実施例2（第二の処理方法）

図5は、実施例2（第二の処理方法）の工程を示す。図5において、実施例2の方法は、酸分解工程1、凝集沈

澱工程C 4、砂ろ過工程7、および活性炭吸着工程8を含む。脱硫排水10を、これらの工程に沿って順次処理した。なお、この工程と共に濃縮工程5および脱水工程6が付带的に設けられており、凝集沈澱工程C 4で発生した汚泥を処理した。

【0037】実施例2では、実施例1の凝集沈澱工程A 2、および凝集沈澱工程B 3に代えて、凝集沈澱工程C 4を設けている。実施例1の場合と同様に、重油燃焼排ガスを処理する脱硫装置から排出された脱硫排水10を酸分解工程1に導入して、排水中の二チオン酸およびN-S化合物を分解した後、排出された酸分解処理水11を凝集沈澱工程C 4に導入した。図5において、凝集沈澱工程C 4は、反応槽4a、pH調整槽4b、凝集槽4c、沈澱槽4dからなる。

【0038】反応槽4aでは、酸分解処理水11にキレート剤（商品名「エボフロックレー1」；ミヨシ油脂社製）26を60mg/L添加した後、アルカリ剤23として水酸化ナトリウムでpH8.8に調整することによって、重金属を含むマイクロフロックが析出した。次いで、pH調整槽4bにおいて、鉄化合物24として塩化第二鉄を100mg/L添加し、前記アルカリ剤23でこのpHを維持することによって、前記重金属のマイクロフロックを吸着し包含する水酸化第二鉄のフロックが析出した。凝集槽4cにおいて、これらのフロックを含む懸濁液に高分子凝集剤25を添加して、フロック等をさらに粗大化させた後、沈澱槽4cにおいて固液分離した。上澄水は、凝集沈澱処理水C 14として、次の砂ろ過工程7で処理した。凝集沈澱汚泥C 14sは、濃縮工程5に送って処理した。

【0039】凝集沈澱処理水C 14は、実施例1の場合と同様に、砂ろ過工程7、活性炭吸着工程8で順次処理し、pH7.0に調整することによって、最終の処理水18が得られた。実施例1および実施例2にもとづき処理した結果を表に示す。

【0040】

【表1】

		脱硫排水の		
		原水の水質	処理された水の水質	
			実施例 1	実施例 2
温 度	℃	49	48	49
pH	—	(弱酸性)	7.2	7.1
マグネシウム (Mg)	mg/L	11800	3400	5500
T - COD	mg/L	170	13	12
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - COD	mg/L	80	<10	<10
NS - COD	mg/L	50	<10	<10
マンガン (Mn)	mg/L	40	<10	<10
カドミウム (Cd)	mg/L	0.6	<0.05	<0.05

(注) T-COD: COD成分の総量

S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-COD: 二チオン酸の量

NS-COD: N-S化合物の量

【0041】

【発明の効果】本発明の方法には、次の効果がある。酸分解工程において、難分解性の二チオン酸のみならず、N-S化合物に起因するCOD成分も高効率に分解除去することができる。従来の凝集沈澱で十分に除去できなかったマンガン、カドミウム等の重金属をほぼ完全に除去することができる。脱硫排水中の各成分に応じた処理工程を有機的に組合わせて多段で処理することによって、複数の成分を極めて効率的に処理することができ、COD成分および各種重金属に関し、排出基準に定められた値を完全に満足し得る。一連の工程に必要な設備を小型化することができ、設備費用を大幅に低減化することができる。薬品の消費の無駄を省き、薬品の費用を大幅に節減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第一の処理方法の工程図である。

【図2】本発明の第一または第二の処理方法中の酸分解工程の説明図である。

【図3】本発明の第一の処理方法中の凝集沈澱工程Aの説明図である。

【図4】本発明の第一の処理方法中の凝集沈澱工程Bの説明図である。

【図5】本発明の第二の処理方法の工程図である。

【図6】本発明の第二の処理方法中の凝集沈澱工程Cの説明図である。

【符号の説明】

1 酸分解工程

1a 鉍酸混合槽

1b 水蒸気混合器

1c 分解槽

1d 中和槽

2 凝集沈澱工程A

2a pH調整槽

2b 凝集槽

2c 沈澱槽

3 凝集沈澱工程B

3a 凝集槽

3b 反応槽

3c 沈澱槽

4 凝集沈澱工程C

4a 反応槽

4b pH調整槽

4c 凝集槽

4d 沈澱槽

5 濃縮工程

6 脱水工程

7 砂ろ過工程

8 活性炭吸着工程

10 脱硫排水

11 酸分解処理水

12 凝集沈澱処理水A

12s 凝集沈澱污泥A

13 凝集沈澱処理水B

13s 凝集沈澱污泥B

14 凝集沈澱処理水C

14s 凝集沈澱污泥C

15s 濃縮污泥

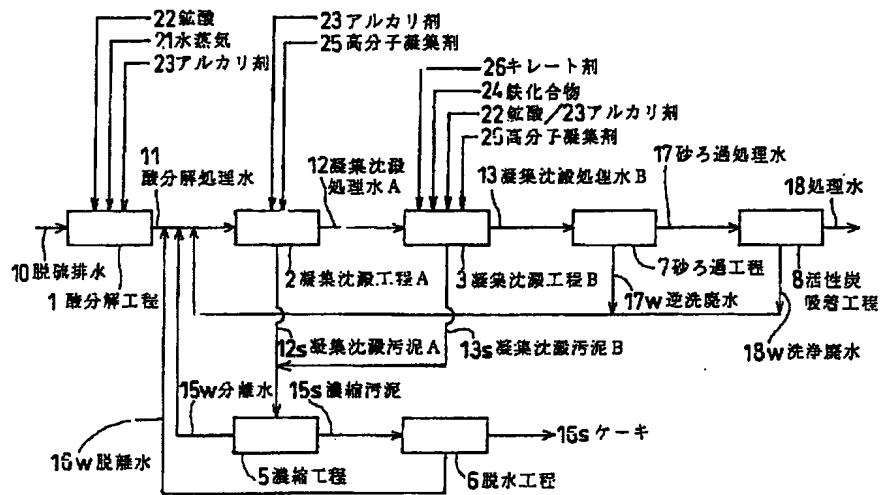
15w 分離水

16s ケーキ

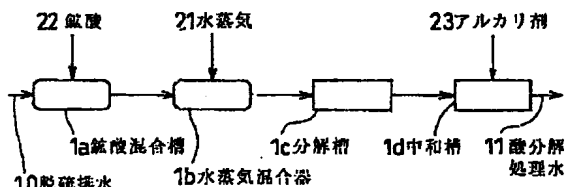
16w 脱離水  
17 砂ろ過処理水  
17w 逆洗廃水  
18 処理水  
18w 洗浄廃水

21 水蒸気  
22 鉍酸 23 アルカリ剤  
24 鉄化合物  
25 高分子凝集剤  
26 キレート剤

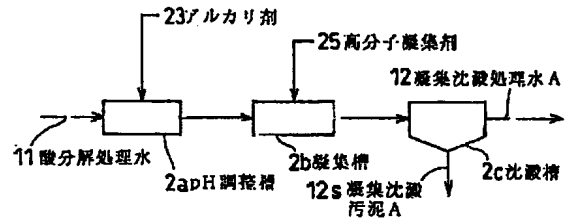
【図1】



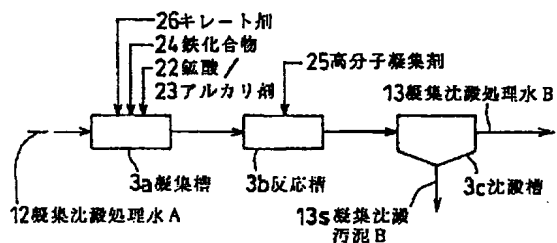
【図2】



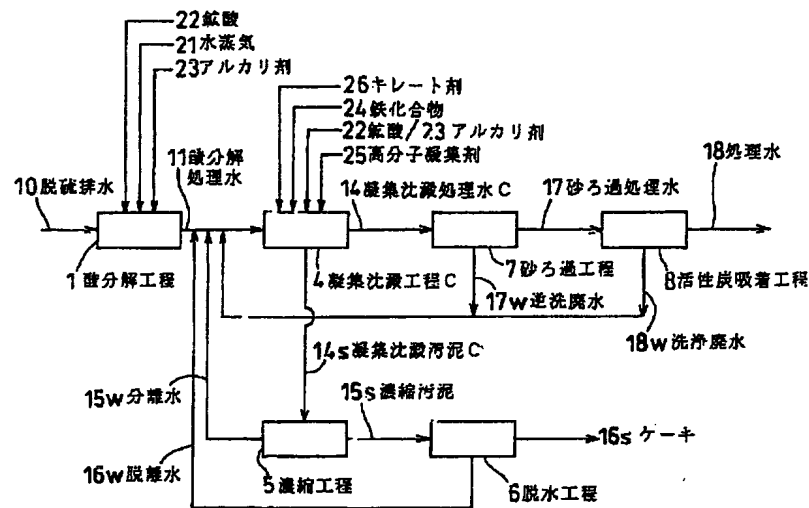
【図3】



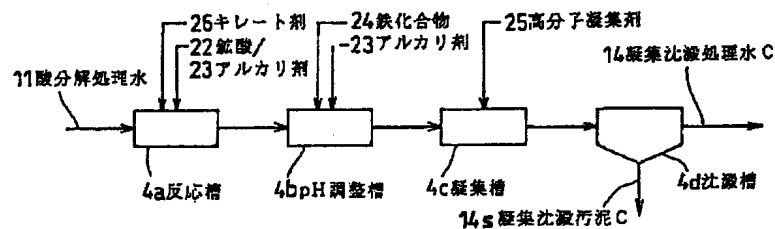
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 哲也  
兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目1番16号  
株式会社神菱ハイテック内

(72)発明者 神吉 秀起  
兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目1番16号  
株式会社神菱ハイテック内

(72)発明者 西田 守賢  
兵庫県神戸市兵庫区小松通五丁目1番16号  
株式会社神菱ハイテック内